

⑤

Int. Cl. 2:

**C 08 G 69/20**

①

**BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**

C 08 L 77/00

C 08 K 7/14

**DEUTSCHES**



**PATENTAMT**

**DE 28 17 778 A 1**

⑪

# **Offenlegungsschrift 28 17 778**

⑫

Aktenzeichen:

P 28 17 778.8

⑬

Anmeldetag:

22. 4. 78

⑭

Offenlegungstag:

23. 11. 78

⑮

Unionspriorität:

⑮ ⑮ ⑮

9. 5. 77 V.St.v.Amerika 794779

⑯

Bezeichnung:

Glasfaserverstärkte Polyamidzusammensetzungen

⑰

Anmelder:

The Firestone Tire & Rubber Co., Akron, Ohio (V.St.A.)

⑱

Vertreter:

Raffay, V.v., Dipl.-Ing., Pat.-Anw., 2000 Hamburg

⑲

Erfinder:

Hergenrother, William Lee, Akron, Ohio (V.St.A.)

⑳

Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht zu ziehende Druckschriften:

DE-OS 21 41 986

=AT 3 18 918

DE-OS 19 00 541

=DD 77 815

=US 38 49 154

DE-OS 15 20 392

=FR 14 01 564

AT 2 91 573

AT 2 60 540

FR 14 55 971

**DE 28 17 778 A 1**

2817778

The Firestone Tire & Rubber  
Company  
Akron, Ohio 44 317  
V.St.A.

INSERE AKTE 1030/488

### Glasfaserverstärkte Polyamidzusammensetzungen

#### Patentansprüche

1. Glasfaserverstärkte Polyamidzusammensetzung, dadurch gekennzeichnet, daß die Zusammensetzung 65 bis etwa 90 Gew% Glasfasern bezogen auf die Glasfasern und das Polyamid umfaßt, wobei die Glasfasern eine Länge von mindestens 6 mm besitzen,  
daß die Glasfasern in innigem Kontakt mit dem Polyamid stehen und als Verstärkungsmittel dienen,  
daß die Zusammensetzung etwa 10 bis 35 Gew% Polyamid bezogen auf die Glasfasern und das Polyamid umfaßt, wobei das Polyamid ein durchschnittliches Molekulargewicht von etwa 2000 bis etwa 50.000 besitzt,  
daß das Polyamid aus einem flüssigen Lactammonomer mit 3 - 16 C-Atomen und aus einem thermisch aktivierten Katalysator-System hergestellt wird,

808847/0670

wobei das Katalysator-System einen Alkalimetall-Lactam-katalysator und einen Promotor umfaßt, wobei das Alkali-Metall des Katalysators aus der aus Natrium, Lithium und Kalium bestehenden Klasse ausgewählt wird und das Lactam des Katalysators 3 - 16 C-Atome umfaßt, daß der Promotor aus einer Klasse ausgewählt wird, die a) ein Acyl-Lactam umfaßt, wobei die Acylgruppe eine Alkylgruppe mit 1-12 C-Atomen, eine Cycloalkylgruppe mit 4-12 C-Atomen, eine Arylgruppe mit 6-12 C-Atomen und deren Kombinationen umfaßt; und b) das Reaktionsprodukt eines Diisocyanats mit der Formel  $R(N=C=X)$  und eines Lactams mit 3-16 C-Atomen umfaßt, wobei der Rest R ein Alkyl mit 2-20 C-Atomen, ein Cycloalkyl mit 4-20 C-Atomen, eine Arylgruppe mit 6-20 C-Atomen und deren Kombinationen umfaßt, worin X Sauerstoff oder Schwefel ist; und c) verschiedene Verbindungen umfaßt, die aus einer Klasse ausgewählt werden, die N,N'-Di (phenylcarbamyl)-N,N'-dimethylharnstoff, Äthylendisuccinimid, Cyanurchlorid, Diisopropylcarbodiimid, N,N-Dicyclohexylcyanamid, Triacetamid, N,N-Dibenzoylanilin, N-Acetyl-N-äthyl-p-toluolsulfonamid, N,N-Di-(p-toluolsulfonyl)anilid, N-Nitroso-2-pyrrolidon und N-Nitroso-N-methylbenzolsulfonamid umfaßt.

2. Glasfaserverstärkte Polyamidzusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Glasfasern mit einem Glasfaserbindemittel (glasbinder) überzogen sind, wobei das Glasbindemittel aus einer Klasse ausgewählt wird, die eine Silan-Verbindung umfaßt, wobei das Molverhältnis des Katalysators zum Promotor im Bereich von etwa 1,0 bis etwa 3,0 liegt und die Menge des Glasbindemittels im Bereich von 0,01 bis etwa 10 Gewichtsteilen pro 100 Gewichtsteile der Glasfasern liegt, daß das Lactammonomer, das Alkalimetall-Lactam und das mit dem Diisocyanat reagierende Lactam Caprolactam ist, wobei in der Diisocyanatformel X Sauerstoff

ist und daß das Molekulargewicht im Bereich von etwa 5000 bis etwa 15.000 liegt, wobei die Glasfasermenge im Bereich von 65 bis etwa 75 Gew% liegt und die Caprolactammenge im Bereich von etwa 20 bis 35 Gew% liegt.

3. Glasfaserverstärkte Polyamidzusammensetzung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Glasfaserbindemittel aus der Klasse ausgewählt wird, die N- $\beta$ -(N-vinylbenzylaminoäthyl)- $\alpha$ -aminopropyltrimethoxysilan-Chlorwasserstoff, 3-Chloropropyltrimethoxysilan, 3-Glycidoxy-propyltrimethoxysilan, N-(2-aminoäthyl)-3-aminopropyltrimethoxysilan, 3-Amino-propyltrimethoxysilan, N-(2-Aminoäthyl-N'-2-aminoäthyl)-3-propyltrimethoxysilan und Vinyltriacetoxysilan umfaßt.

4. Glasfaserverstärkte Polyamidzusammensetzung nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Promotor ein Reaktionsprodukt eines Diisocyanats und eines Caprolactams ist und das Diisocyanat aus einer aus Toluoldiisocyanat und Hexamethyldiisocyanat bestehenden Klasse ausgewählt wird.

5. Glasfaserverstärkte Polyamidzusammensetzung nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Glasfasern Endlosfasern (continuous strands) sind.

6. Verfahren zum Herstellen eines glasfaserverstärkten Polyamids, gekennzeichnet durch die folgenden Schritte:  
Zugabe von 65 bis 90 Gewichtsteilen Glasfasern in eine Form, wobei die Glasfasern eine Mindestlänge von 6 mm aufweisen,  
Zubereiten einer anionisch polymerisierbaren flüssigen Lactamlösung,  
Herstellen der flüssigen Lactamlösung, indem ein Silan-Glasfaserbindemittel, ein Katalysator, ein Promotor und eine bestimmte Lactammonomermenge gemeinsam zugegeben werden, so daß nach der

Polymerisation von etwa 10-35 Gew% ein Polyamid entsteht, wobei die Lactam-Monomeren 3-16 C-Atome besitzen und die Menge des Silan-Bindemittels im Bereich von etwa 0,01 bis etwa 10.6 Gewichtsteile pro 100 Teile der Glasfaser liegt, wobei der Katalysator ein Alkalimetallactam ist und das Alkalimetall aus der aus Natrium, Lithium und Kalium bestehenden Klasse ausgewählt wird und das Lactam des Alkalimetall-Lactams 3 bis 16 C-Atome aufweist, wobei der Promotor aus einer Klasse ausgewählt wird, die

- a) ein Acyllactam umfaßt, worin der Acylrest aus der Klasse ausgewählt ist, die eine Alkylgruppe mit 1 bis 12 C-Atomen, eine Cycloalkyl-Gruppe mit 4-12 C-Atomen, eine Aryl-Gruppe mit 6-12 C-Atomen und deren Kombinationen umfaßt, wobei das Lactam 3-16 C-Atome besitzt; und
- b) eine Verbindung, die durch Reaktion eines Lactams mit 3-16 C-Atomen mit einer Diisocyanat-Verbindung mit der Formel  $R(N=C=X)$  hergestellt ist, worin R aus der Klasse ausgewählt wird, die ein Alkyl mit 2-20 C-Atomen, ein Cycloalkyl mit 4-20 C-Atomen und ein Aryl mit 6-20 C-Atomen sowie deren Kombinationen umfaßt; und
- c) verschiedene Verbindungen umfaßt, die aus einer Klasse ausgewählt werden, die N,N'-Di(diphenylcarbonyl)-N,N'-dimethylharnstoff, Äthylendisuccinimid, Cyanurchlorid, Diisopropylcarbodiimid, N,N'-Dicyclohexyl-cyanamid, Triacetamid, N, N'-Di-benzoylanilin, N-Acetyl-N-äthyl-p-toluol-sulfonamid, N,N-Di (p-toluolsulfonyl)-anilid, N-Nitroso-2-pyrrolidon und N-Nitroso-N-methylbenzolsulfonamid umfaßt, wobei die Menge des Promotors bzw. Beschleunigers im Bereich von 2mmol bis etwa 50 Millimol pro 100g des Lactammonomers liegt, so daß ein Polyamid hergestellt wird, das ein Molekulargewicht von etwa 2.000 bis etwa 50.000 besitzt, und wobei das Molverhältnis von Katalysator zum Promotor im Bereich von 1,0 bis etwa 3,0 liegt, Hinzugabe der flüssigen Lactamlösung in die Form, Erwärmen und anionische Polymerisation der flüssigen Lactamlösung

bei einer Temperatur von etwa 175° C bis etwa 220° C zur Herstellung des glasfaserverstärkten Polyamids.

7. Verfahren zur Bildung bzw. Herstellung eines glasfaserverstärkten Polyamids nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Menge des Glasfaserbindemittels im Bereich von etwa 0,05 bis etwa 3,0 Gewichtsteile liegt, wobei das Lactam im Lactammonomer, das Alkalimetall-Lactam, das Acyllactam und das mit dem Diisocyanat reagierende Lactam Caprolactam ist, wobei ferner das Alkalimetall Natrium und der Acylpromoter N-Acetylcaprolactam ist, daß das Diisocyanat aus der Klasse ausgewählt wird, die Toluoldiisocyanat und Hexamethylen-diisocyanat umfaßt, daß die Glasfasermenge im Bereich von 65 % bis etwa 75 % liegt, wobei die Polyamidmenge im Bereich von etwa 20 bis etwa 35 % liegt und das Molekulargewicht des Polyamids im Bereich von etwa 5000 bis etwa 15.000 liegt und daß das Glasbindemittel aus der Klasse ausgewählt wird, die Vinyltriacetoxysilan, N-( $\beta$ -Amino-vinylbenzyl-aminoäthyl)- $\alpha$ -aminopropyltrimethoxysilan-Chlorwasserstoff, 3-Chloropropyltrimethoxy-silan, 3-Glycidoxypropyltrimethoxysilan, N-(2-Aminoäthyl)-3-aminopropyltrimethoxy-silan, 3-Aminopropyltrimethoxysilan und N-(2-Aminoäthyl)-N'-2-aminoäthyl)-3-propyltrimethoxysilan umfaßt.

8. Verfahren zur Bildung bzw. Herstellung eines glasfaserverstärkten Polyamids nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Form mit einem inerten Gas gereinigt wird, um die Form feuchtigkeitsfrei zu machen, wobei der Promotor das Reaktionsprodukt von Caprolactam und dem Diisocyanat ist, das aus der aus Toluoldiisocyanat und Hexamethylen-diisocyanat bestehenden Klasse ausgewählt wird.

2817778

9. Verfahren zur Bildung bzw. Herstellung eines glasfaserverstärkten Polyamids nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß der zusätzliche Schritt der Zugabe von Endlosglasfasern in die Form vorgesehen wird.

Beschreibung:

809847/0676

2817778

Die Erfindung betrifft glasfaserverstärkte bzw. glasfaserbewehrte Polyamid-Zusammensetzungen. Insbesondere betrifft die Erfindung verstärkte Polyamidzusammensetzungen mit einem sehr hohen Gewichtsanteil von Glasfasern, wobei die Glasfasern eine Mindestlänge von 6 mm aufweisen; außerdem betrifft die Erfindung ein einstufiges, anionisches Polymerisationsverfahren, bei dem das Lactammonomer bei Temperaturen von etwa 175° C bis etwa 220° C in einer feuchtigkeitsfreien Form polymerisiert wird.

Es ist häufig wünschenswert, Polyamide mit Glasfasern zu verstärken, um ihre Festigkeit und Nützlichkeit zu verbessern. Bisher waren jedoch Probleme vorhanden wegen der Schrumpfung der Monomer-Gußgegenstände (monomer cast articles) nach der Polymerisation sowie der Unmöglichkeit hohe Mengen von Fasern und dergl. einzuarbeiten.

Die US-PS Nr. 3 166 553 betrifft ein Gießverfahren von Polyamiden bei einer Temperatur, die wesentlich unter ihrem Erweichungspunkt (softening point) liegt, um die Bildung von Blasen, Hohlräumen und dergl. zu vermeiden. Es existiert bisher kein Vorschlag, der die Einarbeitung von hohen Glasfasermengen, Fasern mit einer Überlänge (long length) oder dergl. vorsieht.

Die US-PS Nr. 3 962 172 bezieht sich auf ein glasfaserverstärktes Polyamid-Schmelzmaterial, mit einer hohen Schlag-Biege-Festigkeit, wobei die Menge der Glasfasern im Bereich von 10 bis 60 Gewichtsteilen liegt und betrifft ferner das Überziehen von Fasern mit einem filmbildenden Polymer, das aus einem Monomer von Alkandiolacrylat-Acetylacetat hergestellt worden ist. Auch dieses Patent betrifft wiederum nur einen niedrigen Gehalt bzw. geringe Zugabe an Fasern und Fasern, die eine sehr geringe Länge besitzen, d.h. von 0,1 bis 1,0 mm.

809847/0676

ORIGINAL INSPECTED



2817778

Die US-PS Nr. 3 386 943 betrifft ein Verfahren zur Polymerisierung von Lactamen in der Gegenwart von Füllstoffen oder verstärkenden Mitteln, z.B. verschiedenartige Metalle und dergl.. Ein besonderes Silan-Kupplungsreagenz wird verwendet, um das Lactam mit dem Mineralfüllstoff zu verbinden. Darüber hinaus wird ein zweistufiges Polymerisationsverfahren verwendet, bei dem zuerst die Silanverbindung mit dem Mineralfüllstoff verbunden wird und als zweites die ein Lactam enthaltende Aufschlammung polymerisiert wird. Diesem Patent fehlt es ebenfalls daran, irgendeinen hohen Glasfaseranteil vorzusehen, sowie Glasfasern mit einer Überlänge zu verwenden oder die Polymerisation bei erhöhten Temperaturen durchzuführen.

Der vorliegenden Erfindung liegt deshalb die Aufgabe zugrunde, einen glasfaserverstärkten Polyamidgegenstand herzustellen, bei dem, wenn überhaupt, nur sehr wenig Schrumpfung nach der Polymerisation auftritt.

Der Erfindung liegt die weitere Aufgabe zugrunde, ein glasfaserverstärktes Polyamid vorzusehen, das leicht hergestellt werden kann, preiswert ist und keine Additive benötigt, um eine Blasenbildung zu verhindern.

Es ist eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung, einen glasfaserverstärkten Polyamidgegenstand zu schaffen, der ausgezeichnete physikalische Eigenschaften besitzt.

Eine noch weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung liegt darin, einen glasfaserverstärkten Polyamidgegenstand vorzusehen, der einen hohen Glasfaser-Zusatz bzw. -Anteil enthält, wobei die Glasfasern äußerst lang sind und wobei Endlosglasfasern verwendet werden, wie bei Glasgeweben, Glasvliesen und dergl.

Eine noch weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht darin, einen glasfaserverstärkten Polyamidartikel zu schaffen, bei dem ein einstufiges Verfahren verwendet wird, bei dem eine flüssige Lactamlösung in eine feuchtigkeitsfreie Form gegeben wird, die die Glasfasern enthält und anschließend polymerisiert wird, um den Artikel bzw. Gegenstand herzustellen. Generell ist die glasfaserverstärkte Polyamidzusammensetzung dadurch gekennzeichnet, daß sie 65 bis etwa 90 Gew% Glasfasern bezogen auf die Glasfasern und das Polyamid umfaßt, wobei die Glasfasern eine Länge von mindestens 6 mm besitzen, daß die Glasfasern in innigem Kontakt mit dem Polyamid stehen und als Verstärkungsmittel dienen, daß die Zusammensetzung etwa 10 bis 35 Gew% Polyamid bezogen auf die Glasfasern und das Polyamid umfaßt, wobei das Polyamid ein durchschnittliches Molekulargewicht von etwa 2000 bis etwa 50.000 besitzt, daß das Polyamid aus einem flüssigen Lactammonomer mit 3-16 C-Atomen und aus einem thermisch aktivierten Katalysatorsystem hergestellt wird, wobei das Katalysatorsystem ein Alkalimetall-Lactamkatalysator und einen Promotor bzw. Beschleuniger enthält, wobei das Alkalimetall des Katalysators aus der aus Natrium, Lithium und Kalium bestehenden Klasse ausgewählt wird und das Lactam des Katalysators 3-16 C-Atome umfaßt, daß der Promotor aus einer Klasse ausgewählt wird, die a) ein Acyl-Lactam umfaßt, wobei die Acylgruppe eine Alkylgruppe mit 1-12 C-Atomen, eine Cycloalkylgruppe mit 4-12 C-Atomen, eine Arylgruppe mit 6-12 C-Atomen und deren Kombinationen umfaßt; und b) das Reaktionsprodukt eines Diisocyanats mit der Formel  $R(N=C=X)$  und eines Lactams mit 3-16 C-Atomen umfaßt, wobei der Rest R ein Alkyl mit 2-20 C-Atomen, ein Cycloalkyl mit 4-20 C-Atomen, eine Arylgruppe mit 6-20 C-Atomen und deren Kombinationen umfaßt, worin X Sauerstoff oder Schwefel ist; und c) verschiedene Verbindungen umfaßt, die aus einer Klasse ausgewählt werden, die N,N'-Di (phenylcarbonyl)-N,N'-dimethylharnstoff, Äthylendisuccinimid, Cyanurchlorid, Diisopropyl-

2817778

carbodiimid, N,N-Dicyclohexalcyanamid, Triacetamid, N,N-Dibenzoylanilin, N-Acetyl-N-äthyl-p-toluolsulfonamid, N,N-Di(p-toluolsulfonyl)anilid, N-Nitroso-2-pyrrolidon und N-Nitroso-N-methylbenzolsulfonamid umfaßt. Ferner ist das Verfahren zur Bildung bzw. Herstellung eines glasfaser-verstärkten Polyamids dadurch gekennzeichnet, daß folgende Schritte vorgesehen sind: Zugabe von 65 bis 90 Gewichtsteilen Glasfasern in eine Form, wobei die Glasfasern eine Mindestlänge von 6 mm aufweisen, Zubereiten einer anionisch polymerisierbaren flüssigen Lactamlösung, Herstellen der flüssigen Lactamlösung, indem ein Silan-Glasfaserbindemittel, ein Katalysator, ein Promotor bzw. Beschleuniger und eine bestimmte Lactammonomermenge zugegeben werden, so daß nach der Polymerisation von etwa 10 bis 35 Gew% ein Polyamid entsteht, wobei die Lactam-Monomeren 3-16 C-Atome besitzen und die Menge des Silan-Bindemittels im Bereich von etwa 0,01 bis etwa 10,6 Gewichtsteile pro 100 Teile der Glasfaser liegt, wobei der Katalysator ein Alkalimetall-Lactam ist und das Alkalimetall aus der aus Natrium, Lithium und Kalium bestehenden Klasse ausgewählt wird, und das Lactam des Alkalimetall-Lactams 3-16 C-Atome aufweist, wobei der Promotor aus einer Klasse ausgewählt wird, die a) ein Acyllactam umfaßt, worin der Acylrest aus der Klasse ausgewählt ist, die eine Alkylgruppe mit 1-12 C-Atomen, eine Cycloalkylgruppe mit 4-12 C-Atomen, eine Arylgruppe mit 6-12 C-Atomen und deren Kombinationen umfaßt, wobei das Lactam 3-16 C-Atome besitzt; und b) eine Verbindung, die durch die Reaktion eines Lactams mit 3-16 C-Atomen mit einer Diisocyanat-Verbindung mit der Formel  $R(N=C=X)$  hergestellt ist, worin R aus der Klasse ausgewählt wird, die ein Alkyl mit 2-20 C-Atomen, ein Cycloalkyl mit 4-20 C-Atomen und ein Aryl mit 6-20 C-Atomen sowie deren Kombinationen umfaßt; und c) verschiedene Verbindungen umfaßt, die aus einer Klasse ausgewählt werden, die N,N'-Di(diphenylcarbamy-N,N'-dimethylharnstoff, Äthylendisuccinimid, Cyanurchlorid,

Diisopropylcarbodiimid, N,N'-Dicyclohexyl-Cyanamid, Triacetamid, N,N'-Di-benzoylanilin, N-Acetyl-N-äthyl-p-toluolsulfonamid, N,N-Di(p-toluolsulfonyl)anilid, N-Nitroso-2-pyrrolidon und N-Nitroso-N-methylbenzolsulfonamid umfaßt, wobei die Menge des Promotors bzw. Beschleunigers im Bereich von etwa 2 Millimol bis etwa 50 Millimol pro 100g des Lactammonomers liegt, so daß ein Polyamid hergestellt wird, welches ein Molekulargewicht von etwa 2000 bis etwa 50.000 besitzt, und wobei das Molverhältnis von Katalysator zum Promotor im Bereich von 1,0 bis etwa 3,0 liegt; Hinzugabe der flüssigen Lactamlösung in die Form, Erwärmen und anionische Polymerisation der flüssigen Lactamlösung bei einer Temperatur von etwa 175° C bis etwa 220° C zur Herstellung des glasfaserverstärkten Polyamids.

Zusammenfassend besteht die Erfindung aus einer Zusammensetzung und einem Verfahren zur Herstellung eines glasfaserverstärkten Polyamids, das etwa 65 bis etwa 90 Gew% Glasfasern enthält. Die Glasfasern besitzen eine Länge von mindestens 6 mm und umfassen Endlosfasern, wie sie bei Geweben, Vliesen, Matten und dergl. verwendet werden. Die Zusammensetzung wird gebildet, indem man eine flüssige, ein anionisch polymerisierbares Lactammonomer enthaltende Mischung zubereitet und in eine feuchtigkeitsfreie Form, die Glasfasern enthält, hinzugebt. Die flüssige Mischung bzw. das Gemisch enthält ferner ein Glasbindemittel zum Beispiel ein Silan, ein Katalysatorsystem, das ein Metall-Lactamkatalysator und einen Promotor bzw. Beschleuniger oder Aktivator enthält. Die Polymerisation läuft über einen anionischen Mechanismus ab und wird durch Erwärmung der Form auf eine Temperatur von etwa 175° C bis etwa 220° C durchgeführt, um das glasfaserverstärkte Polyamid herzustellen.

Im folgenden werden bevorzugte Ausführungsformen der Erfindung beschrieben.

Nach dem erfindungsgemäßen Konzept besitzt das stark glasfaserhaltige Polyamid ausgezeichnete physikalische Eigenschaften, wobei wenig oder keine Schrumpfung auftritt. Der Gegenstand wird leicht hergestellt, indem eine flüssige Lactamlösung in eine Form gegeben wird, die schon mit Fasern beschickt wurde, und daran anschließend wird erwärmt, um das verstärkte Polyamid herzustellen.

Die erfindungsgemäß verwendeten Glasfasern können von gewöhnlicher oder handelsüblicher Art sein. Wünschenswert sind Glasfasern mit einer Länge von 6 mm oder länger, z.B. bis zu 10 mm, 15 mm, 20 mm, etc. bzw. sogar Endlosfasern. Auf diese Weise können Endlosfasern in Form von Glasgeweben, Glasfasergeweben bzw. Glasvliesen, Glasmatten und dergl. verwendet werden. Falls die Glasfaser keine Endlosfaser ist, ist es wünschenswert, daß sie ungefähr 6 bis ungefähr 76 mm lang ist. Die Dicke der Faser ist im allgemeinen nicht wichtig und kann im Bereich von ungefähr 0,025 bis etwa 1,4 mm liegen.

Die in der Form verwendete Glasfasermenge kann im Bereich von 65 bis etwa 90 Gew% bezogen allein auf das Gewicht der Glasfaser selbst und das polymerisierte Lactam liegen. Der bevorzugte Bereich erstreckt sich von etwa 65 bis etwa 75 %. Natürlich ergeben die übrigen Gewichtsprocente das Lactam-polymer, d.h. von etwa 10 % bis etwa 35 % oder vorzugsweise von etwa 25 bis 35 %.

Generell besitzen viele Glasfaserarten Schlichten (finishes) oder Bindemittel, die vom Hersteller darauf aufgetragen sind. Diese Schlichten, Bindemittel und dergl. bewirken die Bindungsart, die während der Polymerisation des Lactams ausgebildet wird. Der einzige Weg um festzustellen, ob eine bestimmte Glasfaserart mit ihrer Schlichte oder ihrem Bindemittel die in der anionischen Polymerisation des Lactams verwendete Chemie verträgt, ist deshalb die Herstellung von

Zusammensetzungen jeder erhältlichen Art. Wenn die Art der Schlichte oder des Bindemittels einer Glasfaser nicht geeignet ist, kann es leicht durch Überhitzung entfernt werden und ein geeignetes Bindemittel in der üblichen Art und Weise aufgetragen werden, indem z.B. einfach die Glasfasern in eine Überzugslösung, eine Lösung, die die Glasfasern überzieht oder dergl. eingetaucht werden. Allgemein kann jegliches handelsübliche Silanbindemittel verwendet werden. Jedoch werden die folgenden besonderen Silan-Bindemittel bevorzugt: N-Beta-(N-vinylbenzylaminoäthyl)-gamma-aminopropyltrimethoxysilan-Hcl, 3-Chloropropyltrimethoxysilan, 3-Glycidoxypropyltrimethoxysilan, N-(2-Aminoäthyl)-3-aminopropyltrimethoxysilan, 3-Aminopropyltrimethoxysilan, N-(2-Aminoäthyl-N'-2-aminoäthyl)-3-propyltrimethoxysilan und Vinyltriacetoxysilan. Im allgemeinen liegt die Menge des verwendeten Glasfaserbindemittels im Bereich von 0,01 bis etwa 10 Gewichtsteile und vorzugsweise von etwa 0,05 bis etwa 3,0 Gewichtsteile, bezogen auf 100 Gewichtsteile der Glasfasern.

Das Polyamid wird durch die Polymerisation von Lactammonomeren gebildet, die 3 bis insgesamt 15 C-Atome im Lactamring besitzen. Ein besonders bevorzugtes Lactam ist erfindungsgemäß das Caprolactam, das insgesamt 6C-Atome besitzt.

Der erfindungsgemäße glasfaserverstärkte Polyamidgegenstand wird gebildet, indem eine Lactamlösung in eine Form gegeben wird, die Glasfasern enthält und anschließend die Form erwärmt wird. Die Lactamlösung kann in die Form in jeglicher Weise hinzugegeben werden, so daß sie dann in einen innigen Kontakt mit den Glasfasern gelangt, z.B. durch Gießen, Einspritzen und dergl. Erfindungsgemäß ist es ein besonders wichtiger Aspekt, daß die Form vorzugsweise frei von Feuchtigkeit ist. Dieses kann in jeglicher Weise dadurch erreicht werden, daß die Form mit einem trockenen oder inerten Gas, z.B. Stickstoff, Helium Argon und dergl. oder einem anderen Gas, das nicht mit dem Lactammonomer reagiert,

gereinigt wird. Im allgemeinen ist ein Feuchtigkeitsgehalt geeignet, der geringer als 50 ppm H<sub>2</sub>O beträgt.

Die flüssige Lactamlösung umfaßt das Lactammonomer, das Glasfaserbindemittel und ein Katalysatorsystem, das einen Katalysator und einen Promotor bzw. Beschleuniger enthält. Der erfindungsgemäße Katalysator ist ein Alkalimetall-Lactam, wobei das Lactam 3 bis 16 C-Atome besitzt. Wünschenswerte Alkalimetalle umfassen Kalium und Lithium, wobei Natrium bevorzugt wird. Verschiedenartige Beschleuniger bzw. Aktivatoren sind weiter unten angegeben. Wünschenswerterweise umfaßt das Katalysatorsystem ein Molverhältnis von Alkalimetall-Lactamkatalysator zum Promotor bzw. Beschleuniger von 1 bis etwa 3, wobei ein Bereich von etwa 1 bis ungefähr 2 bevorzugt wird. Da das Katalysatorsystem eine geringere Menge an Promotor bzw. Beschleuniger als an Katalysator enthält, wird der Promotor generell das Molekulargewicht des geformten Polyamids begrenzen, das generell im Bereich eines durchschnittlichen Molekulargewichtes von etwa 2000 bis etwa 50.000 liegt. Um einen derartigen Molekulargewichtsbereich zu bilden, liegt die Menge des Promotors generell im Bereich von etwa 2 Millimol bis etwa 50 Millimol pro 100 g des Lactammonomers.

Der Promotor kann ein Acyllactam sein, worin das Lactam 3-16 C-Atome enthält, vorzugsweise 6 C-Atome (Caprolactam) und, worin die Acylgruppe eine Alkylgruppe mit 1-12 C-Atomen, ein Cycloalkyl mit 4-12 C-Atomen, ein Arylrest mit 6-12 C-Atomen und deren Kombinationen sein kann. Zusätzlich ist ein weiterer Promotor das Reaktionsprodukt eines Diisocyanats mit einem Lactam, wobei das Lactam 3-16 C-Atome besitzt, wobei Caprolactam bevorzugt wird. Andere Promotoren bzw. Beschleuniger existieren, fallen nicht in irgendeine besondere Gruppe und werden weiter unten erwähnt. Besondere Beispiele von

Acyllactampromotoren umfassen N-Acetylcaprolactam, N-Benzylcaprolactam, N-Benzoylvalerolactam, N-(Dimethylphosphinyl)-E-caprolactam und entsprechende Thioacyl-Verbindungen, z.B. N-Thiopropionylmaleimid und N-(Dimethylthiophosphinyl)-E-caprolactam. Es dürfte einleuchten, daß der Ausdruck "Initiator" auf die wahren N-acyl-Initiatoren angewendet worden ist, wobei diejenigen Verbindungen, die ein Lactammonomer acylieren, ein N-Acyllactam-Initiator bilden. Der Initiator N-Acetylcaprolactam wird bevorzugt.

Der durch die Reaktion eines Diisocyanats mit einem Lactam gebildete Promotor besitzt eine Struktur, bei der ein Lactamrest an jede Isocyanatgruppe angehängt ist. Bei der Herstellung dieses Promotors ist es wichtig, daß die Reaktion nicht in Gegenwart von Feuchtigkeit oder Wasser ausgeführt wird, da Diisocyanatverbindungen, die sehr reaktiv sind, sonst mit dem Wasser reagieren würden, und deshalb nicht die gewünschte Promotor-Verbindung bilden würden. Die Reaktion wird deshalb in Gegenwart eines inerten Gases, z.B. Stickstoff, Helium, Argon und dergl. durchgeführt. Zusätzlich hat sich herausgestellt, daß die Reaktion nicht in Gegenwart irgendeiner Alkalilactamverbindung durchgeführt werden sollte, da dann eine Vernetzung oder ein Gelnetz anstelle des gewünschten Promotors bzw. Beschleunigers hergestellt wird. Wünschenswerte Diisocyanate besitzen die Formel  $R(N=C=X)$ , worin R eine Alkylgruppe mit 2- etwa 20 C-Atomen, eine Cycloalkylgruppe mit 4 bis etwa 20 C-Atomen, eine Arylgruppe mit 6 bis etwa 20 C-Atomen und deren Kombinationen ist, und wobei X Sauerstoff oder Schwefel, vorzugsweise Sauerstoff, ist. Beispiele besonderer Diisocyanate umfassen Diphenyldiisocyanate, 2,2,4-Triisocyanatdiphenyläther, Triphenylmethantriisocyanat, Benzol-1,2,4-triisocyanat, Naphtalen-1,3,7-triisocyanat und dergl. Besonders bevorzugte Diisocyanate



umfassen Meta- oder para-phenylendiisocyanat, Diphenylmethan-diisocyanat, Bitolylendiisocyanat, Dianisidindiisocyanat, Isophorondiisocyanate, Toluoldiisocyanate, Hexamethylendiisocyanat und Pentamethylendiisocyanat. Beispiele bevorzugter Diisocyanat-Promotoren umfassen das Reaktionsprodukt von Toluoldiisocyanat mit Caprolactam und Hexamethylendiisocyanat mit Caprolactam.

Sonstige verschiedenartige Promotoren umfassen N,N'-Di(phenylcarbamyl)-N,N'-dimethylharnstoff, Äthylendisuccinimid, Cyanurchlorid, Diisopropyl-carbodiimid, N,N-Dicyclohexylcyanamid, Triacetamid, N,N-Dibenzozylanilin, N-Acetyl-N-äthyl-p-toluol-sulfonamid, N,N-Di(p-toluolsulfonyl)anilid, N-Nitroso-2-pyrrolidon und N-Nitroso-N-methylbenzolsulfonamid.

Von den verschiedenartigen Promotoren, wird derjenige Promotor bevorzugt, der das Reaktionsprodukt eines Diisocyanats und eines Lactams darstellt, besonders wenn das Lactam Caprolactam ist. Ein besonders bevorzugtes Alkalimetall-Lactam ist die Verbindung, worin das Lactam ebenfalls Caprolactam ist.

Obwohl es nicht notwendig ist, kann die Lactamlösung jegliche übliche Lactamadditive, z.B. Antioxidantien, Wärme- und Lichtstabilisatoren, Pigmente und dergl. umfassen. Derartige Polyamid-Additive sind dem Fachmann gut bekannt. Erfindungsgemäß ist es jedoch nicht notwendig, irgendwelche Additive hinzuzufügen, die die Blasenbildung verhindern, da die Schrumpfung des verstärkten Polyamidgegenstandes sehr gering oder gar nicht auftritt.

Sind einmal die flüssige Lactamlösung, die das Lactammonomer, das die Promotoren und einen Katalysator enthaltende Katalysatorsystem und die Glasfasern verbindende Substanz in die eingegeben worden, so erfordert es lediglich einen einzelnen

Schritt bzw. nur eine Stufe der Erwärmung der Form auf eine Temperatur von  $175^{\circ}\text{C}$  bis etwa  $220^{\circ}\text{C}$ , um die Lactamlösung zu polymerisieren, wobei ein Bereich von  $175^{\circ}\text{C}$  bis etwa  $200^{\circ}\text{C}$  bevorzugt wird. Generell läuft die Polymerisation leicht in einer kurzen Zeit, z.B. einige Minuten bis zu einer Stunde, ab, was im wesentlichen von der Temperatur abhängt. Der hergestellte Gegenstand besitzt gute physikalische Eigenschaften, z.B. gute Zugfestigkeit, Biegefestigkeit, gute Festigkeit bezüglich der Verdichtung sowie eine gute Härte und dergl. Generell kann der Gegenstand überall dort verwendet werden, wo relativ preiswertes glasfaserverstärktes Polyamid wünschenswert ist, z.B. bei Möbeln, Autoteilen, z.B. bei Kotflügeln, Motorhauben, Kofferraumhauben sowie bei jeglichen anderen Situationen, wo hohe Verdichtung, hohe Zugfestigkeit und hohe Biegefestigkeitseigenschaften wünschenswert sind. Natürlich sind bei der Herstellung von großen Gegenständen, wie z.B. Kotflügeln, Tischen und dergl., kontinuierliche bzw. Endlosglasfasern, z.B. verschiedenartige Gewebe, Glasvliese, Glasmatten und dergl. bevorzugt.

Im folgenden wird die Erfindung zum einfachen Verständnis an Hand von Beispielen näher erläutert.

#### Beispiel I

(A) Eine Vorratslösung einer 0,2 molaren Natriumcaprolactamlösung (Katalysator) in Caprolactam wurde hergestellt, indem 600 g Caprolactam in Blättchenform in eine 828 Milliliter-Flasche (beverage bottle) mit 4,8 g Natriumhydroxid (0,12 mol) und einem Teflon-überzogenen Magnetührer gegeben wurde. Das Lactam wurde geschmolzen und bei  $100^{\circ}\text{C}$  gehalten während ein Vacuum von mindestens 10 Pa über 16 Stunden angelegt wurde. Nach Ablauf dieser Zeitspanne wurde das Vakuum mit Stickstoff unterbrochen und es wurde eine Gummikappe für Spritzen an der Flaschenöffnung angebracht. Die Wasser-

analyse nach Karl Fischer zeigt, daß diese Lösung weniger als 10 ppm Wasser enthält.

(B) Eine 0,4 molare Promotor-Vorratslösung wurde hergestellt, indem 11,4 Milliliter (0,08 mol) Toluoldiisocyanat (TDI) mit 189 Milliliter Caprolactam bei 100° C in der Flasche für eine halbe Stunde reagieren. Diese beiden Lösungen waren bei 100° C in einem Vorratsraum nach über 60 Tagen stabil.

(C) Um untersuchungsfähige Proben zu erhalten, wurde eine 17,3 cm im Durchmesser bemessende Form verwendet, die sich schließen lässt und eine 0,32 cm dicke Platte ergibt. In diese Form wurden 84 g von den 6 mm langen Glasfasern gegeben, die sauber ausgeglüht worden ist (burned clean). Die Form wurde geschlossen und auf 100° C erwärmt. Durch einen zusätzlichen Einlaß in der oberen Platte der Form wurden 60 mm l eines Gemisches einer 0,2 molaren Natriumcaprolactam-Lösung und 1,68 mm. einer Lösung von N-Acetylcaprolactam mittels einer Spritze hinzugefügt. Der Einlaß wurde entfernt und verschlossen und die Form wurde in eine Presse bei 177° C für 2 Stunden eingespannt. Nach dem Öffnen wurde eine 66 % Glasfasern enthaltende Zusammensetzung erhalten. Die relative Viskosität des Nylons, gemessen in einem Prozent  $H_2SO_4$ , betrug 1,79 dl./gm. und zeigte ein Molekulargewicht von 9500 gm./mol an. Aus der Platte herausgeschnittene Versuchsstücke besaßen einen Biegeungsmodul von 8,75 GPa bei 23° C und 5,57 GPa bei 149° C, eine Biegefestigkeit von 8,75 GPa bei 23° C und 5,57 GPa bei 149° C, eine Biegefestigkeit von 57,2 MPa bei 23° C und 33,6 MPa bei 149° C und eine Rockwell-Härte von 70 auf der "M"-Skala.

Wie aus dem Beispiel I ersichtlich ist, wurden relativ gute Daten bzw. Ergebnisse erhalten, sogar wenn kein Glasfaserbindemittel (glass binder) verwendet wurde.

2817778

In einer zum Beispiel I (C) identischen Weise wurden weitere Versuche durchgeführt, wobei die Glasfasermenge, die Menge an Natriumcaprolactam-Katalysatoren und die Menge an N-Acetylcaprolactam-Promotor verändert wurde, wie es weiter unten in Tabelle I angeführt ist.

Tabelle I

	A	B	C
6 mm. Glasfasern-Gramm	106	108	84
Natriumcaprolactam - ml (mmol)			
0.2 Molar	50 (10)	50 (10)	-
0.4 Molar	-	-	60 (24)
N-Acetylcaprolactam ml (mmol)	1.40 (10)	0.70 (5)	1.68 (12)
Zeit - Stunden	2	2	2
Temperatur - °C	177	177	177
Prozente Glasfaser - Ausbeute (gravimetrisch)	73.2	-	60.4
Ausbeute bei 600 °C	-	71.9	65.9
(Aschenrückstand)			
Biegungsmodul (Flex Modulus)	7.31 5.68	8.56 4.75	9.19 5.53
bei 23°C - GPa			
bei 149°C - GPa			
Biegungsfestigkeit (Flex Strength)	33.9 25.3	59.5 33.2	45.7 26.6
bei 23°C - MPa			
bei 149°C - MPa			
Relative Viskosität 1 % H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1.72	1.87	1.56
Molekulargewicht	8,600	10,500	6,500
Rockwell M	58.5	59	56

809847/0676

2817778

- 20 -

Tabelle I (Fortsetzung)

	D	E	F
6 mm. Glasfasern-Gramm	84	84	97
Natriumcaprolactam - ml (mMol)			
0.2 Molar	60 (12)	60 (12)	55 (22)
0.4 Molar			
N-Acetylcaprolactam ml (mMol)	.84 (6)	.56 (4)	1.54 (11)
Zeit - Stunden	2	2	2
Temperatur - °C	177	177	177
Prozente Glasfaser - Ausbeute (gravimetrisch)	66.2	66.5	71.2
Ausbeute bei 600 °C (Aschenrückstand)	65.9	64.7	68.7
Bieungsmodul (Flex Modulus)	8.11 5.88	7.91 5.51	7.38 4.52
	bei 23°C - GPa bei 149°C - GPa		
Bieungsfestigkeit (Flex Strength)	62.9 36.5	63.4 31.7	36.9 34.3
	bei 23°C - MPa bei 149°C - MPa		
Relative Viskosität 1 % H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1.93	1.89	1.39
Molekulargewicht	11,200	10,700	4,400
Rockwell M	61	69	49

809847/0676

- 21 -

2817778

Tabelle I (Fortsetzung)

	G	H
6 mm. Glasfasern-Gramm	97	84
Natriumcaprolactam - ml (mMol)		
0.2 Molar	55 (11)	60 (12)
0.1 Molar	-	-
N-Acetylcaprolactam ml (mMol)	0.52 (3.7)	0.56 (4)
Zeit - Stunden	2	2
Temperatur - °C	177	177
Prozente Glasfaser - Ausbeute (gravimetrisch)		
Ausbeute bei 600 °C	72.3	66.2
(Aschenrückstand)	71.6	66.1
Bieungsmodul (Flex Modulus)	7.63	9.24
bei 23°C - GPa	6.15	6.24
bei 149°C - GPa		
Bieungsfestigkeit (Flex Strength)	63.7	71.6
bei 23°C - MPa	37.2	36.1
bei 149°C - MPa		
Relative Viskosität 1 % H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2.03	1.87
Molekulargewicht	12,500	10,500
Rockwell M	52	87.6

2817778

809847/0676

BAD ORIGINAL

Aus der Tabelle ist ersichtlich, daß die glasfaserverstärkten Polyamidzusammensetzungen der vorliegenden Erfindung äußerst gute Daten bzw. Ergebnisse liefern.

In gleicher Weise wie beim Beispiel I (C) wurden weitere Proben vorbereitet, außer daß zusätzlich eine geringe Menge eines Glas- bzw. Glasfaserbindemittels zur flüssigen Lösung hinzugegeben wurde. Die Art des Glasbindemittels bzw. Glasfaserbindemittels, die Menge und die erhaltenen physikalischen Daten werden weiter unten in Tabelle II angegeben.



Tabelle II

Glasfaserbindemittel (glass binder)	Gew%	Biegungsmodul (Flexural Modulus)		Biegefestigkeit (Flexural Strength)		Rockwell M
		25°C GPa	149°C	25°C MPa	149°C	
1	0.44	9.46	6.68	59.4	42.8	72
2	0.36	8.76	6.12	54.3	30.4	63
3	0.70	11.64	6.95	80.9	51.4	72
1 - N-(2-Aminoäthyl)-3-aminopropyltrimethoxysilan						
2 - 3- Chloropropyltrimethoxysilan						
3 - N-β-(N-Vinylbenzylaminoäthyl)-α-aminopropyltrimethoxysilan-HCl						

- 24 -

2817778

809847/0676

2817778

Wie aus der Tabelle II ersichtlich, ergibt die Verbindung 3 die besten Ergebnisse und wird deshalb besonders bevorzugt. Es wird weiter festgestellt, daß das Aminosilan generell bessere Eigenschaften als die Verbindungen der Tabelle I liefert.

In der gleichen Weise wie schon im Beispiel I (C) angegeben wurde, wurden Glasgewebe (glass cloths) und eine Glasmatte verwendet, wobei die Ergebnisse in Tabelle III aufgeführt sind.

809847/0676

Tabelle III

Glasfaserbindemittel (glass binder)	Glas		Biegungsmodul (Mod, GPa(2500))	Biegefestigkeit Flexural Str, MPA	Rockwell E
	MM	%			
Aminosilan (a)	Gewebe (cloth)	80	31.3	485.5	73
keines	Matte (mat)	70+	9.0	77.7	-13
keines	Gewebe	80	10.7	80.9	11
Vinylsilan (b)	Gewebe	80	21.4	247.9	49
Methacrylat-Chromchlorid (Kontrolle)	Gewebe	75	16.6	132.7	35

a - 3-Aminopropyltrimethoxysilan  
b - Vinyltriacetoxysilan

809847/0676

2817778

Generell waren die physikalischen Eigenschaften der verschiedenartigen Endlosgewebe von Glasfasergeweben oder Glasfasermatten sehr hoch bzw. besser im Vergleich zu den kurzen Glasfasern ( 6 mm), wie sie in Tabelle I angegeben sind.

Um jegliche Wirkung der Polymerisationstemperatur auf die physikalischen Eigenschaften aufzuzeigen, wurden weitere Gegenstände in der gleichen Weise wie beim Beispiel I (B) geformt, wobei 0,25 % eines Glasfaserbindemittels von N-(2-Aminoäthyl)3-aminopropyltrimethoxysilan mit 0,4 Mol Toluoldiisocyanat-bis-caprolactam als Promotor verwendet wurden. Sämtliche Zusammensetzungen enthielten 65 Gew% Glasfasern (6 mm), wobei eine Nylon-6-Beschickung verwendet wurde, um ein Molekulargewicht von annähernd 5000 Gramm pro Mol zu erhalten.

Tabelle IV

Temp. °C	Zeit min.	% H <sub>2</sub> O sol <sup>2</sup>	Biegungsmodul		Biegefestigkeit		Rockwell M
			Flexural				
			(Mod. GPA 25°C	149°C	Str. MPa 25°C	149°C	
180	120	1.2	7.54	6.88	73.8	47.2	83
190	90	1.1	7.50	6.93	64.7	42.0	70
200	60	1.3	7.83	5.86	61.6	38.0	69
200	45	2.0	11.04	7.18	75.3	50.5	85
200	30	1.6	8.56	5.28	56.3	35.5	59
200	15	1.2	12.19	7.55	75.8	44.7	72
210	30	1.8	6.81	4.95	59.6	37.1	79
220	20	2.0	7.21	5.91	70.5	41.4	61

Wie aus Tabelle IV ersichtlich, ist keine Verschlechterung der Eigenschaften aufgrund der erhöhten Polymerisationstemperaturen feststellbar. Wie schon bei den Tabellen II und III

809847/0676

so geht auch aus Tabelle IV deutlich hervor, daß die Eigenschaften bei höheren Temperaturen (149° C) stark gegenüber den in Beispiel I angegebenen verbessert werden.

Der Effekt bzw. die Wirkung der Verwendung des TDI-Reaktionsproduktes als Promotor und bei dem Aminosilan (N(2-Aminoäthyl)-3-aminopropyltrimethoxysilan) wird in Tabelle V gezeigt. Die folgenden Eigenschaften wurden erhalten, wobei die Gegenstände 65 Gew% Glasfasern (6 mm) enthielten. Andererseits waren die Bedingungen die gleichen wie beim Beispiel I (B).

Tabelle V

Silan Gew.%	TDI/Si	Biegungsmodul		Biegefestigkeit		Rockwell M
		Flexural				
		Mod GPa		Str. MPa		
		25°C	149°C	25°C	149°C	
0.07	8	8.87	5.27	55.1	30.1	28
0.25	8	8.73	5.57	93.3	43.3	69
0.50	8	10.25	5.92	90.5	42.2	84
0.50	2	9.54	6.31	87.0	44.5	61
1.07	2	11.61	6.54	122.7	65.8	86

Das statistische Molekulargewicht (charged molecular weight) des Nylons hängt natürlich vom Molverhältnis des TDI-Reaktionsprodukt-Co-Katalysators zum Silan ab, wobei die Gewichtsprozente des beschickten Silans von 6700 bis 27.300 Gramm pro Mol variieren. Wie aus Tabelle V ersichtlich, wurde eine definitive Verbesserung der Biegefestigkeit mit steigender Menge von Aminosilan erreicht.

Die vorstehend beschriebene Erfindung kann vom Fachmann in vielfacher Weise verändert werden, ohne daß jedoch der Rahmen der Offenbarung der Erfindung verlassen wird.